

신규 제작법을 이용한 Copper Phthalocyanine 전자사진 감광체의 개발과
Dark Decay와 Photoinjection Efficiency에 관한 연구¹⁾

이 상 남 · 문 명 준* · 星野 勝義**

부산공업대학 인쇄공학과

* 부산공업대학 도장공학과

** 千葉大學校 畫像工學科

A Preparation of Copper Phthalocyanine Photoreceptor by an Aqueous Coating
Method and Study of Dark Decay and Photoinjection Efficiency

Sang-Nam Lee · Myung-Jun Moon* · Katsuyoshi Hoshino**

Department of Graphic Arts Technology,

* Department of Surface Coating Technology,

Pusan National University of Technology,

** Department of Image Science, Chiba University,

Abstract

A cause and counterplan of the increase in dark decay rate of ϵ -CuPc/ PVCz photoreceptor which is consist of the carrier generation layer (CGL) of ϵ type copper phthalocyanine (ϵ -CuPc) thin film by an aqueous coating method and the carrier transport layer (CTL) of polyvinylcarbazol (PVCz) by spin coating, are studied in this paper. Electrochemical deposition of CGL was accompanied by an increase in work function of the aluminium substrate during the processes and the enhanced work function 5.3 eV rose above the ionization potential 5.16 eV of ϵ -CuPc. This resulted in the increased injection of holes from substrate into CGL and a fast dark decay rate.

Improved photoreceptor, an electron-transport ϵ -CuPc/TNF photoreceptor, led to

★ “이 논문은 1991년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모(지방대학육성)과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

lowing of dark decay rate and increasing of photosensitivity.

The carrier generation efficiency (η_g), carrier injection efficiency (η_i) and xerographic gain (G) of the ϵ -CuPc/TNF photoreceptor were obtained by XTOF method and PIDC.

I. 서론

정보화 사회의 발전에 따라 정보의 전달, 기록 및 저장수단은 대단히 중요한 과학 기술로 인정 받고있다. 그러므로 다량의 화상정보를 신속하게 처리, 기록, 전달 및 저장하는 화상정보 시스템이 요구되고 있다.

화상정보 시스템 개발의 기반이 되는 전자관련 산업의 기술혁신은 놀라운 정도로 발전하였다. 특히 집적회로의 고밀도화에 의해 실리콘을 주로 한 무기반도체의 미세 가공기술은 끝없이 발전하여 증가하는 정보량에 대처하여 왔다. 그러나 거대 결정이 기능단위가 되는 무기반도체에 비하여 유기분자는 분자설계 기술의 진보에 의하여 분자단위에서의 기능 개발이 가능하게 되었다.

현재 여러종류의 유기안료를 이용한 기능성 유기박막^[1]의 개발에 관심이 집중되고 있다. 특히 유기분자와 분자막의 전기전도성 혹은 반도체로서의 성질을 이용하여 전자사진용 감광체^[2-7]와 태양 전지^[8]등의 광전도성 재료와 electrochromic 소자, 액정 소자 및 광기억 소자^[9,10]등의 소자 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

이중에서 전자사진 감광체는 무기감광체^[11]와 유기감광체^[12]로 나누어진다. 무기 감광체는 1980년대 전반까지 고감도, 긴 수명으로 PPC (Plane Paper Copier ; 보통지 복사기)용 감광체로서 사용되어져 왔었다. 그러나 수년 전 부터 유기감광체는 막제작의 쉬운 점, 다양성, 가격의 낮음, 유기박막의 내열성과 내습성의 양호, 분광감도영역의 조정의 간단 및 무공해 등의 장점에 의하여, 현재에는 PPC와 LBP (Laser Beam Printer), LED (Light Emitting Diode) 프린터, 액정 광샤터 프린터 및 팩시밀리 등의 광프린터의 감광체로 일반화 되어가고 있다.

유기 화합물을 전자사진 감광체에 실용화하는 경우에 박막의 형태로 이용되는 것이 많기 때문에 박막화하는 방법이 필수적이다. 최근에 본 연구실에서는 micelle 전해법^[13-24]의 결점을 보완하여 알미늄기판 위에 유기박막을 제작하는 새로운 방법 (수성 coating법)^[25-28]을 이용하여 ϵ -CuPc/PVCz 전자사진 감광체를 개발하였다^[29-33].

본 연구에서는 수성 coating법으로 제작한 ϵ -CuPc/PVCz 유기감광체의 감광특성을 측정하여 문제점을 검토하였다. 그리고 문제점의 원인과 감광체 내의 carrier 이동의 메카니즘을 이온화 에너지와 양자효율을 측정하여 해석하고, 문제점의 해결 방법을 논의하였다.

II. 실험

1. 수성 coating 법을 이용한 적층형 유기감광체의 제작

적층형 전자사진 감광체를 제작하기 위한 재료는 그림 1 과 같이 전하생성재료 (carrier generation layer; CGM)로서 BASF사의 ϵ 형 프타로시아닌 구리 (ϵ type copper phthalocyanine; $[C_{32}H_{16}N_8Cu]$, Heliogen Blue L6700F)를 사용하였고, 전하 수송재료 (carrier transport layer; CTM)로서 아남향료사의 폴리비닐 카르바졸 (polyvinyl carbazole; PVCz)과 동성화성사의 트리니트로 프루오레논 (2,4,7-trinitro-fluorenone; TNF)을 사용하였다.

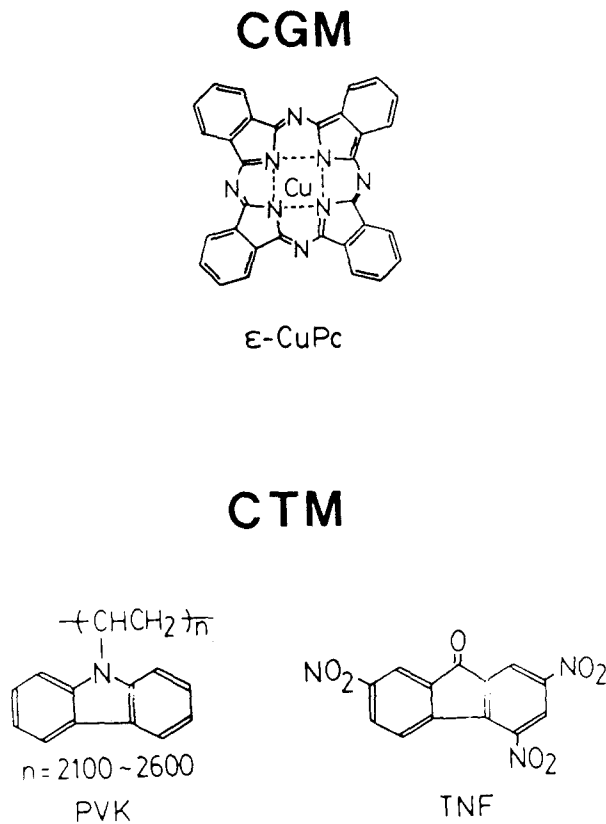
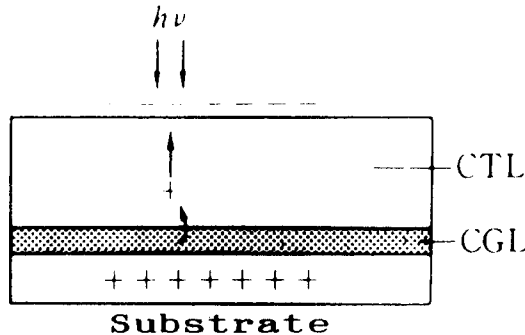


Fig. 1 Structures of CGM and CTM.

안료분산액은 다음과 같이 조제하였다. 안료입자의 분산제로서 비이온성 계면활성제^[19]인 폴리산화에틸렌 도데실에테르 (polyoxyethylene dodecylether; $[CH_3(H_2)_{11}-(OCH_2CH_2)_n-OH]$, Brij 35; Wakou pure chemical Co.)와 지지전해질인 LiBr(Gwan-

dong chemical Co.)를 300 cc의 이온교환수에 각각의 농도를 2.0 mM와 0.1 M로 조제하여 교반한 후, ϵ -CuPc 안료를 7.0 mM 되도록 첨가하여 60분간 초음파 조사(75 W)하였다. 이 안료분산액을 25°C에서 교반하여, 24시간 정치시킨 후, 침전되지 않은 상부액을 전해분산액으로 사용하였다.

CGM용 ϵ -CuPc 안료박막은 백금판을 양극, Al기판을 음극으로 하는 정전류전극법을 이용하여 Al기판 위에 제작하였다. 전기량은 5, 10, 20, 30, 40, 60, 120 mC/cm², 전류밀도는 0.1, 1.0 mA/cm²의 조건으로 전해하였다. 전해제작된 ϵ -CuPc 안료박막은 ethanol과 이온교환수(9:1)로 된 세정액에 48시간 세정시킨다. 세정한 ϵ -CuPc 안료박막은 실온의 그늘진 곳에서 자연건조시켜 그림 2 와 같은 유기감광체를 만든다.



CGL : ($\sim 0.5 \mu\text{m}$)

CTL : ($15 \sim 20 \mu\text{m}$)

Fig. 2 A cross sectional view of the layered-photoreceptor.

건조한 ϵ -CuPc 안료박막을 CGL로 하고, 이 위에 chlorobenzene에 정공수송형 CTM인 PVCz를 11.5 wt.%로 용해시킨 액을 spin coater (Mikasa 1H-D2)로 1,500 rpm, 20초 동안 spin coating 하여 두께 $12.5 \mu\text{m}$ 의 CTL을 만들어 ϵ -CuPc/PVCz 정공수송형 유기감광체를 제작하였다. 또 전자수송형 CTM인 TNF를 동양방직사의 포리에스테르수지 (polyester resin, Vylon 200)와 중량비 1:1로 용해한 테트라히드라퓨란 (tetrahydrofuran; THF) 용액을 같은 조건으로 spin coating 하여 두께 $14 \mu\text{m}$ 의 CTL을 만들어 ϵ -CuPc/TNF 전자 수송형 유기감광체를 제작하였다. 제작된 유기감광체들은 50°C에서 24시간 건조시킨다.

2. Photo-Induced Discharge Curve (PIDC)에 의한 감광체 특성의 측정

제조된 적층형 유기감광체는 50°C에서 24시간 건조시켜, 대전측정장치인 electro-

static paper analyser (Kawaguchi electric Co. SP-428)로 전자사진 감광특성을 측정하였다. 장치의 개략도는 그림 3 과 같다.

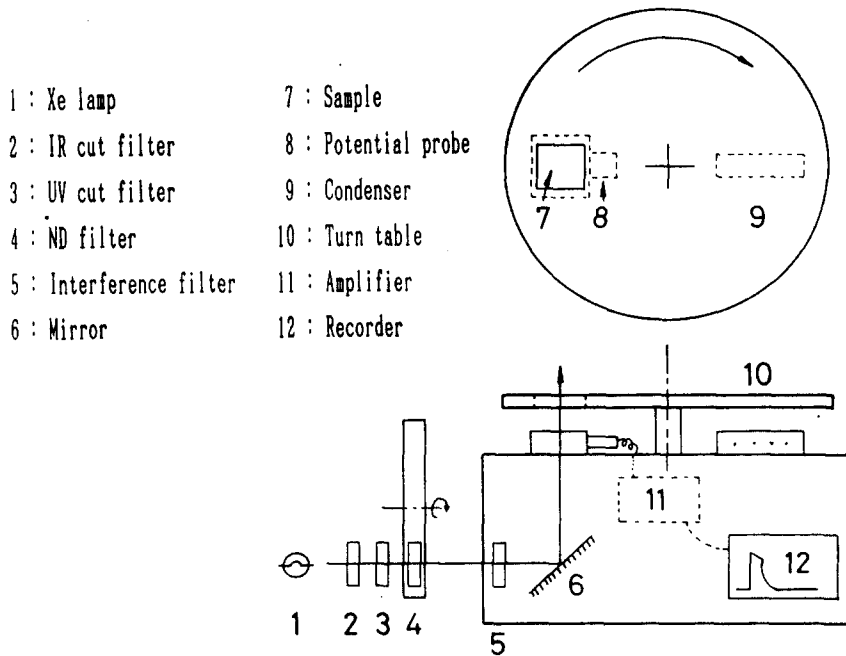


Fig. 3 Schematic diagram of an electrostatic paper analyzer.
(Kawaguchi electric Co. SP-428)

감광체의 가장 기본적인 특성은 광전도성이다. 광전도성의 평가는 감광체 표면에 대전한 대전량의 변화를 표면전위의 변화로서 측정한다. 전자사진 감광체의 특성측정은 통상적으로 표면전위의 광감쇠 특성에서 반감노광량, 감도, xerographic gain을 구할 수 있다.

감광체의 특성 중에서 일반적으로 감도가 제일 중요한 특성이다. 전자사진감광체의 감도의 평가법은 목적에 따라 다르지만, 대전한 광전도층의 표면전위를 1/2로 되게 하는데 필요한 노광량인 반감노광량 (half decay exposure) $E_{1/2}$ 이 이용되고 있다. 이 밖에도 표면전위를 1/5, 1/10로 감소시키는 노광량을 표시하는 경우도 있다. 실제 감도의 표시로서는 반감노광량의 역수인 $1/E_{1/2}$ 과 SEPJ(The Society of the Electrophotography of Japan)에서 정의한 반감노광량의 역수에 초기전위를 곱한 $V_0/2E_{1/2}$ 가 많이 사용되고 있다^[34]. 본 실험에서는 여러조건으로 제조한 감광체들의 초기전위가 일정하지 않기 때문에, 초기전위 V_0 가 $V_0/2$ 로 되는데 필요한 노광량을 구하여 감광체의 감도는 $V_0/2E_{1/2}$ ^[37]을 이용하였고, 대전한 코로나 전위는 -6 kV 이었다.

ϵ -CuPc/PVCz 정공수송형 유기감광체의 경우에는 텅스텐 광을 ND 필터, 자외선 및 적외선 차단필터와 600 nm 단색광필터를 통과시켜 얻은 광강도 $3.6 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 인 600 nm의 단색광을 사용하였다. ϵ -CuPc/TNF 전자수송형 유기감광체의 경우는 같은 필터들과 광강도 $5.4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 인 600 nm의 단색광을 사용하였다.

3. Xerographic Time-of-Flight (XTOF)법에 의한 양자효율의 측정

제조된 ϵ -CuPc/PVK 적층형 유기감광체의 양자효율을 측정하기 위한 XTOF법에 의한 측정장치의 개략도가 그림 4에 나타나 있다^[35].

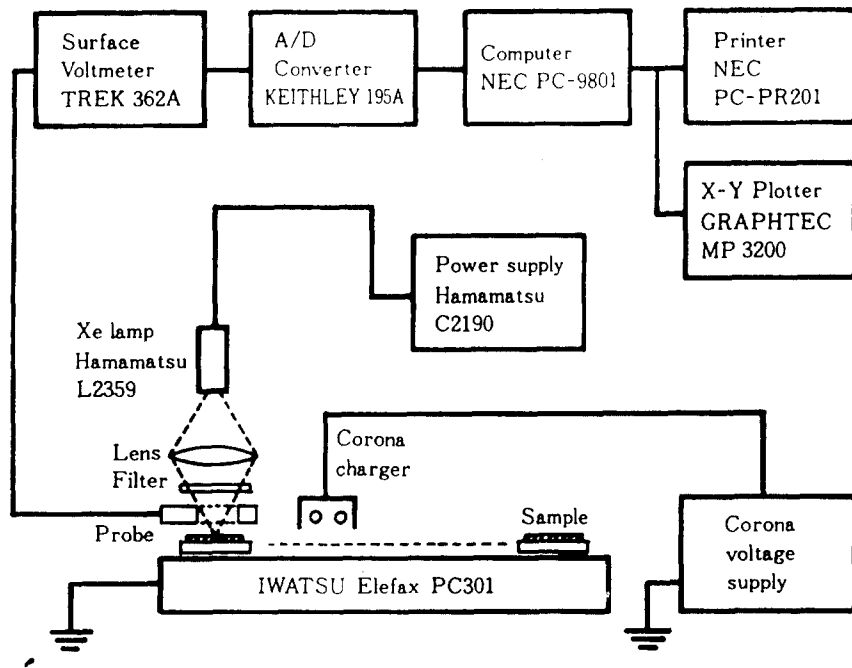


Fig. 4 Schematic diagram of the corona charging apparatus for the measurement of quantum efficiency.

평행 이동형 코로나 대전기 (IWATSU Elecfax PC 301)에 의해 코로나 대전된 시료가 표면전위계 (Trek Co. 362 A)의 투명 probe까지 이동한 후, Xe flash lamp (Hamamatsu Photonics Co. L 2359)에 의해 pulse 노광된다. 그리고 이때의 표면전위 감쇠를 측정하여 A/D변환시켜 컴퓨터 (NEC PC-9801)에 전위 data를 입력시킨다. 광 pulse는 cut filter(CSNO.175,Y-50) 및 간섭필터 KL 60을 이용하여 600 nm의 단색광을 이용하였다. 광강도는 optical energy meter (Photodyne Co. Model 66 XLA)로서 측정하여 광양자수를 구하여 얻었다. 측정 data는 암감쇠 시에 컴퓨터에 입력하였다.

그림 5(A)는 광조사시의 표면전위의 변화를 나타내고, 광감쇠량 ΔV 의 결정은 다음과 같이 한다. 그림 5(B)에 나타난 바와 같이 암감쇠가 지수적으로 감쇠한다고 가정하여 data의 log값을 구하고, pulse 조사 직전의 암감쇠를 최소자승법에 의하여 직선근사한다. 이 직선을 외삽하여 data와의 최대차를 광감쇠량 ΔV 라고 결정하였다. 이와 같

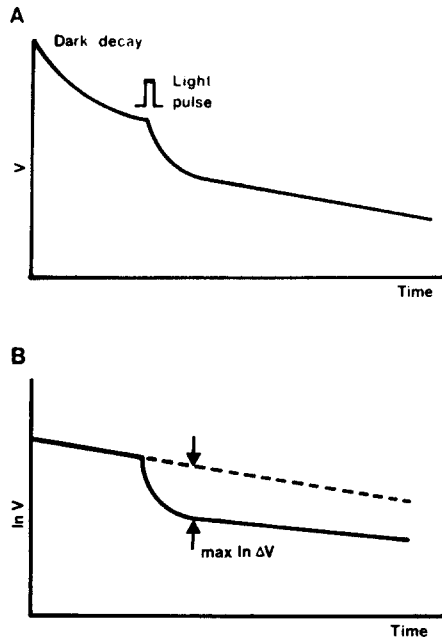


Fig. 5 Dark decay and photoinduced discharge curves illuminated by a flash of light.

은 처리는 컴퓨터로 행함으로서 정밀도가 높은 ΔV 를 측정하는 것이 가능하다. 적층형 감광체의 양자효율 η 는 식 (10)로 나타난다.

$$\eta = \frac{\Delta N}{P} = \frac{C \cdot \Delta V}{e \cdot P} = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \Delta V}{D \cdot e \cdot P} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 ΔN 는 표면전하를 소멸시킨 carrier의 수, P는 감광체에 흡수된 광양자수, C는 단위 면적당 정전용량 (F/cm^2), ΔV 는 표면전위 감쇠량, e는 전자전하량, ϵ 는 감광체의 비유전율, ϵ_0 는 진공의 유전율, D는 막두께이다.

III. 결과 및 고찰

1. ϵ -CuPc/PVCz 감광체의 감광특성 및 암감쇠에 대한 고찰

본 연구에서는 ϵ -CuPc을 수성 coating법을 이용하여 CGL을 제작하고, PVCz을 spin coating하여 CTL을 제작하여 적층형 유기 전자사진 감광체를 개발하였다^[30-33].

표 1에 ϵ -CuPc/PVCz 감광체의 제조 조건에 따른 전자사진특성과 xerographic gain이 나타나 있다^[30-33]. 여러가지 전자사진 특성들은 수성 coating법에 의한 ϵ -CuPc/PVCz 감광체의 가능성을 보여주었고, 특히 전해온도 30°C에서 930 Å 정도의 CGL의 두께로 제조된 감광체가 높은 xerographic gain과 전자사진감도를 갖는 것을 알 수 있었다. 그러나 전자사진 특성 중에서 전반적으로 암감쇠가 큰 경향을 나타내고 있다.

Table 1. Electrophotographic Characteristics of the ϵ -CuPc/PVK Photoconductor

Corona Voltage : - 6 KV , Light Intensity : 3.6 μ W/cm²

Measurement value	Initial potential (V ₀)	Exposure potential (V _e)	Residual potential (V _r)	Dark decay (V _d)	Halfdecay exposure (E _{1/2})	Sensitivity (V ₀ /2E _{1/2})	Light decay (V _d)	Xerographic gain (G)
Charge	volt	volt	volt	volt/sec	erg/cm ²	Vo . cm ² /erg	volt	
Density	Heating time : 30 min				Electrolysis temperature : 60°C			
mC/cm ²	Current density : 0.1 mA/cm ²				Weight percentage of PVCz : 11.5 wt. %			
5	-195	-182	-27	9.9	120	0.76	17.4	2.35 × 10 ⁻³
10	-196	-197	-42	16.3	118	0.83	60.0	7.15 × 10 ⁻³
20	-248	-226	-37	15.3	121	1.02	61.7	7.21 × 10 ⁻³
30	-263	-237	-40	14.2	135	0.97	58.3	7.02 × 10 ⁻³
40	-286	-271	-48	13.7	151	0.95	49.3	5.92 × 10 ⁻³
Charge	Heating time : 30 min				Electrolysis temperature : 30°C			
Density	Current density : 0.1 mA/cm ²				Weight percentage of PVCz : 11.5 wt. %			
5	-212	-143	-6	21.4	82	1.29	59.3	8.02 × 10 ⁻³
10	-371	-294	-60	19.1	141	1.32	65.6	9.07 × 10 ⁻³
20	-434	-392	-51	20.3	81	2.68	157.8	19.22 × 10 ⁻³
30	-413	-411	-71	23.2	115	1.80	154.4	18.40 × 10 ⁻³
40	-339	-323	-55	19.7	122	1.39	113.3	13.32 × 10 ⁻³

Carlson process에 있어서 감광체의 암감쇠가 크면 감광체의 노광부분과 미노광부분의 전위차가 단시간에 급속하게 감소하기 때문에 현상의 시간조절이 어렵게 되어 화상의 콘트라스트가 저하되는 등의 단점을 가진다. 그 때문에 수성 coating법과 spin coating으로 제작한 ϵ -CuPc/PVCz 감광체에 있어서 암감쇠가 발생하는 원인을 조사하여 그 대책에 대하여 검토가 필요하였다.

제작한 적층형감광체가 큰 암감쇠를 일으키는 원인이 기판과 CTL의 직접접촉에 기인할 것이라는 생각에서 (1) 기판과 CTL을 절연하는 방법, (2) CTL의 재료를 변화시켜 CGL과의 사이에 carrier이동을 방지하는 방법, (3) 전류에 의한 기판의 성질변화를 억제하는 방법과 같은 기판과 CTL의 관계를 조사하는 실험들을 행하였다. 그러나 어느 방법도 암감쇠는 개선되지 않고, 광감쇠에 나쁜 영향을 미치는 경우도 있었다.

위와같은 결과에 의해 암감쇠가 생기는 원인으로서는 기판과 CTL에서 CGL으로 carrier 주입 혹은 감광체 내부에서의 열 carrier가 생성된 후 감광체 표면의 부전하를 중화하기 때문^[36]이라고 생각하여 이점을 검토하기 위하여 다음과 같은 실험을 행하였다. 암감쇠 측정용으로 그림 6과 같은 3종류 시료를 만들었다. 시료 (A)는 알루미늄 기판 위에 수성 coating법으로 ϵ -CuPc인 CGL을 제작하고, 그위에 spin coating으로 PVCz 인 CTL을 도포한 ϵ -CuPc/PVCz 감광체이고, 시료(B)는 ϵ -CuPc을 분산시키지 않고, 분산제인 LiBr와 지지전해질인 poly(oxyethylene) dodecyl ether 만을 포함한 전해액으로 동일한 조건으로 전해를 행한 위에 spin coating으로 PVCz 인 CTL을 제작한 ϵ -CuPc/PVCz 감광체이고, 시료(C)는 전해처리를 행하지 않고 spin coating으로 PVCz 인 CTL만을 도포한 시료이다.

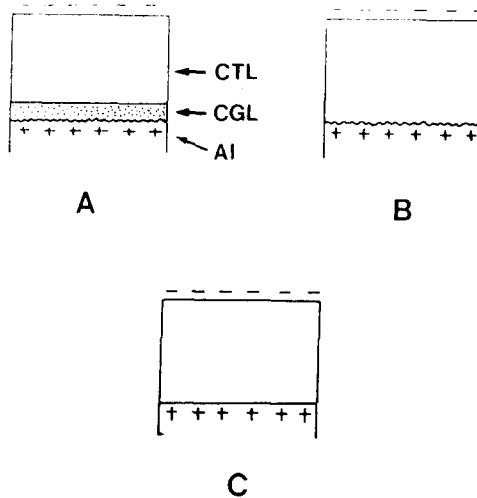


Fig. 6 Schematic diagrams of photoreceptors with and without CGL. Aluminum surface was subjected to electrochemical treatment except for the sample (C).

표 2에 시료 (A)~(C)의 암감쇠의 측정값이 나타나 있다. 여기서 막두께의 유무에 관계없이 전해처리를 한 시료 (A),(B)는 어느것도 암감쇠가 크게 나타난데 비하여, 전해처리를 하지않은 시료 (C)는 암감쇠가 작은 것을 보여준다. 시료 (A),(B)의 비교에서 CGL의 존재와 관계없이 암감쇠가 크게 나타나는 것에서 CGL 내부에서 열 carrier의 생성이 암감쇠 증가의 원인이 아니라는 것을 알 수 있다. 시료 (B),(C)의 비교에서

시료(C)는 + 또는 - 대전한 경우에도 암감쇠는 거의 관찰되지 않았다. 알루미늄 기판을 전해처리 하지않은 시료 (C)가 암감쇠가 작은 것은 CTL 표면에서 carrier 주입은 없고, 알루미늄 표면의 산화물층이 전하의 blocking층으로 작용하고 있기 때문이라 생각된다. 즉 전해처리 과정에서 생기는 알루미늄 기판의 다공질화^[28,31-33]가 암감쇠에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

Table 2. Dark decay rate for samples with and without electrochemical treatment.

Electric field : $\sim 5 \times 10^5$ V/cm

Sample	Dark decay rate (V/s)
A	115
B	118
C	10

2. 알루미늄 기판의 전해처리에 의한 영향과 암감쇠의 감소방안

암감쇠의 원인은 전해처리에 의한 알루미늄 기판의 변화에 의하여 기판에서 CGL에 hole이 쉽게 주입된 후, CTL을 통과하여 감광체 표면의 반대전하를 중화하기 때문이라고 생각되어진다. 이와같은 경우 기판의 일함수가 CGL에 있는 CuPc의 이온화 포텐셜과 근접한 값이 되어 있을 것이 예상된다. 그리하여 전류를 통한 전후의 알루미늄기판의 일함수를 켈빈법^[37]으로 측정하여 그 변화를 관측하였다.

표 3에 전해처리를 하지않은 알루미늄 기판과 전해온도, 전류밀도, 전하밀도를 변화시킨 알루미늄 기판의 일함수의 측정 결과가 나타나 있다. 전해처리를 하지않은 알루미늄 기판의 일함수가 문헌^[38]에 나타난 값인 4.28 eV 와 차이나는 것은 알루미늄 표면의 산화막을 제거하지 않은 점과 대기에 의한 알루미늄 표면의 흡착종에 의한 영향이라고 생각된다.

Table 3. Variation of the work funtion with the electrolytic process of aluminum plate.

Sample Number	Electrolysis Temperature (T : °C)	Current Density (J : mA/cm ²)	Charge Density (ρ : mC/cm ²)	Work Funtion (eV)
1	No electrochemical treatment			4.4
2	20	0.005	10	5.0
3	20	1.000	150	5.0
4	60	0.150	150	5.3
5	60	1.000	150	5.3

그리고 전해처리를 행한 알루미늄 기관들은 처리하지 않은 기관과 비교하여 일함수가 0.6~0.9 eV 상승하였다. 일함수의 변화는 전해 할 때의 전류밀도와 전하밀도에는 의존하지 않고, 온도에만 의존하는 것을 알수있다. 이것은 CGL의 제작시 전해처리 과정에서 알루미늄 표면의 전극 및 화학반응에 의해서 생기는 알루미늄 표면의 다공질화 [28,31-33]가 원인이 되는 것으로 생각된다.

그림 7에 ϵ -CuPc/PVCz 감광체의 에너지준위 도해를 나타내고 있다. 여기서 전해처리에 의해 증가된 알루미늄 기관의 일함수 5.3 eV는 CGM인 ϵ -CuPc의 HOMO (highest occupied molecular orbital)의 값 5.16 eV [39-40]를 능가하고, CTM인 PVCz의 HOMO의 값 6.1 eV [41]에도 접근하는 값을 보여준다. 그러므로 알루미늄 기관과 CGL 계면 사이의 정공의 blocking 특성이 파괴되어 감광체에 -대전을 했을 때, 알루미늄 기관에서 CGL로 hole의 주입이 쉽게 일어나므로 암감도가 증가하는 것을 알 수 있다.

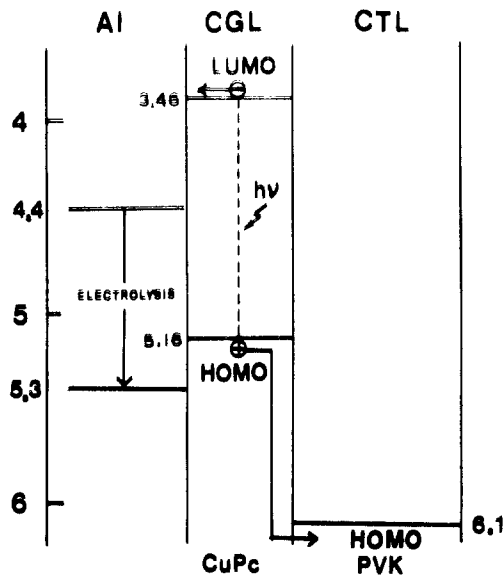


Fig.7 Schematic energy level diagram for an ϵ -CuPc/PVK photoreceptor.

이와같은 결과에서 우수한 감광특성을 가진 수성 coating법에 의해 제작된 적층형감광체를 얻기 위해서는 전자수송형 CTM을 사용하는 방법과 이온화포텐셜이 알루미늄의 일함수보다 높은 CGM를 사용하는 방법을 고려할 수 있다.

그림 8은 전자수송형 CTM을 사용한 ϵ -CuPc/TNF 감광체의 에너지준위 도해이다. ϵ -CuPc의 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)는 미야모토 [39]들이 보고한 값 3.46 eV, TNF의 LUMO는 R.O.Routfy [40]들이 보고한 값 3.92를 이용하였다.

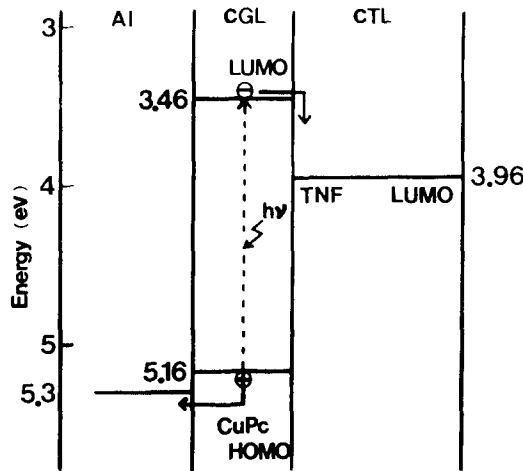


Fig.8 Schematic energy level diagram for an ϵ -CuPc/TNF photoreceptor.

ϵ -CuPc/TNF 감광체에 +대전을 하면 알루미늄 기판에 -전하가 대전되어 CGL에서 알루미늄 기판으로 정공이 이동하므로 알루미늄 기판에서 CGL로 전자의 주입이 되지 않아 암감도가 제어되고, ϵ -CuPc에서 형성된 전자는 LUMO의 값이 낮은 TNF층으로 주입이 잘 된다고 에너지준위 도해를 통해서 생각할 수 있다.

이와 같은 생각에서 CGL은 ϵ -CuPc 안료를 전해온도 60°C, 전류밀도 1 mA/cm²에서 전하밀도 30,60,120 mC/cm²로 수성 coating하고, 전자수송형 CTM인 TNF를 동양 방직사의 폴리에스테르수지 (polyester resin, Vylon 200)와 중량비 1:1로 하여 테트라히드라퓨란 (tetrahydrofuran; THF)에 용해한 용액을 같은 조건으로 spin coating 하여 두께 14 μ m의 CTL을 만들어 ϵ -CuPc/TNF 전자 수송형 유기감광체를 제작하였다.

Table 4. Electrophotographic Characteristics of the ϵ -CuPc/TNF Photoconductor
 Corone Voltage : -6 KV, Wavelength of light : 600 nm,
 Light Intensity : 5.4 μ W/cm²

Measurement Value	Initial potential (V ₀)	Exposure potential (V _e)	Residual potential V _r (30sec)	Dark decay V _d (20sec)	Light decay (V _L)	Halfdecay exposure (E _{1/2})	Sensitivity (V ₀ /2E _{1/2})
Unit	volt	volt	volt	volt/sec	volt/sec	erg/cm ²	Vo.cm ² /erg
Charge Density (mC/cm ²)	【 ϵ -CuPc/TNF Photoconductor】						
	Heating time : 30 min			Electrolysis temperature : 60°C			
	Current density : 1 mA/cm ²			Weight Percentage of TNF : 15 wt.%			
30	463	414	85	9	168	54	3.8
60	467	349	41	9	130	90	1.9
120	468	349	124	7	111	162	1.1

표 4에 제작된 ϵ -CuPc/TNF 감광체의 감광특성 및 암감쇠의 측정값이 나타나 있다. ϵ -CuPc/TNF 감광체는 암감쇠가 현저히 감소하고, 감광체의 감도도 ϵ -CuPc/PVCz 감광체보다 개선되었으며 특히 전하밀도 30 mC/cm^2 로 제작한 것은 우수한 성능을 나타내었다. 그러나 잔류전위가 증가하는 경향을 나타내고, 이것은 전해과정에서 생성된 Br_2 이 알루미늄 기관 위에 제작된 ϵ -CuPc막 중에 혼입되는 영향으로 생각되어 이에 대한 개선책도 고려할 필요가 있다.

3. ϵ -CuPc/TNF 감광체의 Photoinjection Efficiency

XTOF법^[33,41-46]은 유기전자사진 감광체의 pulse광을 주면 carrier 생성 및 수송의 기본적인 과정을 밝히는 측정방법이다. XTOF법에서는 실제의 전자사진법과 같이 적층형 감광체에 코로나 방전을 행하여, 짧은 시간의 광 pulse를 조사할 때의 표면전위의 변화는 그림 5에서와 같이 짧은 시간에 전위의 감쇠가 일어난다^[35]. 이러한 표면전위 감쇠곡선에서 carrier거동에 관한 다양한 정보를 구할 수가 있다. 먼저 조사 직후의 직선부의 해석에서 carrier의 유동도를 구할 수가 있고, 직선에서 어긋나 일정값을 나타낼 때까지의 영역에서는 주입계면, trap, carrier의 분포상태를 반영하고 있다고 생각되고, 뒤이어 일정 전위가 되는 영역의 해석에 의해 carrier의 생성효율 및 전하발생층에서 수송층으로 주입효율을 구할 수가 있다.

본 논문에서는 유기감광체에 있어서 양자효율을 Xenon pulse광을 조사한 후의 표면전위의 감쇠량에서 구하여 carrier 생성에 대하여 검토를 하였다. 양자효율은 감광체에 흡수된 광양자수 P 와 표면전하를 소멸시킨 carrier의 수 ΔN 에 의해 식(1)과 같이 나타낸다^[42].

따라서 광 pulse에 대한 표면전위 감쇠량 ΔV 를 측정하므로써 η 를 구할 수가 있다.

적층형 감광체에 노광된 광은 CGL에서 흡수되어 carrier가 생성된다. 이 carrier는 그림 9에 나타난 바와 같이 CGL에서 CTL로 주입되어 CTL중에 이동하여 코로나대전에 의한 표면전하를 소멸시키므로써 감광체로 작용한다.

따라서 적층감광체 전체에서 양자효율 (η)은 다음식에 나타난바와 같이 CGL에서의 carrier 생성율 (η_g), CTL으로 carrier 주입율 (η_i) 및 CTL에서의 carrier 수송효율 (η_t)의 곱으로 나타내진다^[42].

$$\eta = \eta_g \cdot \eta_i \cdot \eta_t \dots\dots\dots (2)$$

CTL 중에 주입된 carrier는 CTL 중의 trap에 포획되어 수송효율이 감소한다. 그러나 광 pulse 조사후, 충분히 시간을 잡는 것에 의해 포획 carrier가 재방출 된다고 생각하면, carrier 수송효율은 1이 될 수가 있다. 이러한 조건 아래에서 측정된 양자효율은 다음식에서 나타나는 것과 같이 carrier 생성효율과 주입효율의 곱으로 나타낼 수가 있다.

$$\eta = \eta_g \cdot \eta_i \dots\dots\dots (3)$$

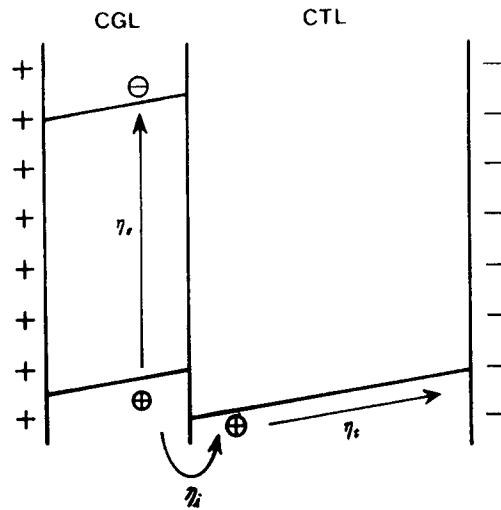


Fig. 9 Carrier generation, injection and transport in double layered photoreceptor.

η_g : Carrier generation efficiency
 η_i : Carrier injection efficiency
 η_t : Carrier transport efficiency

감광체의 xerographic gain (G)^[33]는

$$G = \frac{n_h}{n_p} = \frac{\epsilon \epsilon_0 h c}{D q I_0 \lambda} \frac{dV}{dt} \dots\dots\dots (4)$$

이고, 1초당 1 m²에 조사되는 광자의 수 (n_p)는

$$n_p = \frac{I_0}{E} = \frac{I_0 \lambda}{h c} \text{ (개 / sec} \cdot \text{m}^2) \dots\dots\dots (5)$$

이므로, xerographic gain은

$$G = \frac{\epsilon \epsilon_0}{D q n_p} \frac{dV}{dt} = \eta_g \cdot \eta_i \cdot A \dots\dots\dots (6)$$

$$A = (\mu \tau E / L) [1 - \exp(-L/\mu \tau E)] \dots\dots\dots (7)$$

로 표시된다. 그리고 $\mu \tau E \gg L$ 인 emission limited photodischarge 조건 아래에서는

$$G = \eta_g \cdot \eta_i \dots\dots\dots (8)$$

이 되고, η_g 는 XTOF법으로 구한다. 그리고 PIDC에서 구한 G와 비교하여 η_i 도 구할 수가 있다.

그림 10에 전류밀도 0.1 mA/cm^2 , PVK 11.5 wt.%의 조건에서 전하밀도 5, 10, 20, 30, 40 mC/cm^2 및 전해온도 $20^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C}, 60^\circ\text{C}$ 로 제작한 $\epsilon\text{-CuPc/PVC}_z$ 적층형 감광체의 carrier 생성율을 XTOF법으로 구한 결과를 보여준다. 여기서 η_g 는 전해 온도가 낮을

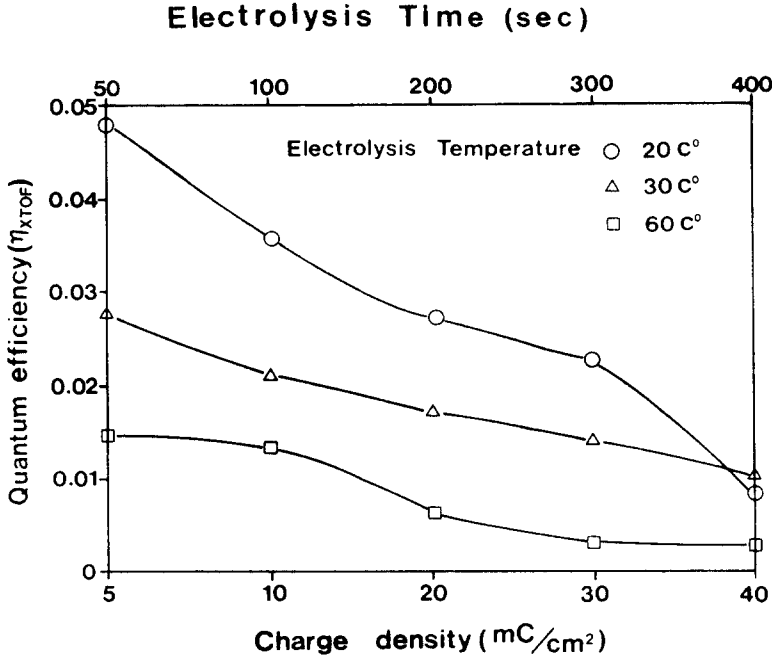


Fig. 10 Dependence of carrier generation efficiency on the charge density and electrolysis time for an $\epsilon\text{-CuPc/PVK}$ photoreceptor.

수록 증가하는 경향을 나타내므로 앞에서 논의한 sensitivity와 xerographic gain와 같은 온도의존성을 보여주었다. 그러나 전하밀도에 대한 경향은 전해온도가 20°C 일 경우, 낮은 전하밀도에도 높은 η_g 값을 나타내었다. 이런 점을 감안해보면, $\epsilon\text{-CuPc/PVC}_z$ 감광체의 특성은 CGL의 두께보다도 전해온도에 의한 영향이 크다는 것을 알았다. 이는 전해온도에 의한 알루미늄 표면의 변화가 감광체의 전자사진 특성에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

그림 11은 같은 시료들의 η_g 와 G를 비교하여 구한 η_i 의 변화를 보여준다. η_i 도 역시 낮은 전해온도에서 다소 높은 값을 나타내었으나, 전체적으로 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이는 η_i 값은 CGL보다 CTL에 큰 영향을 받는 것으로 생각된다.

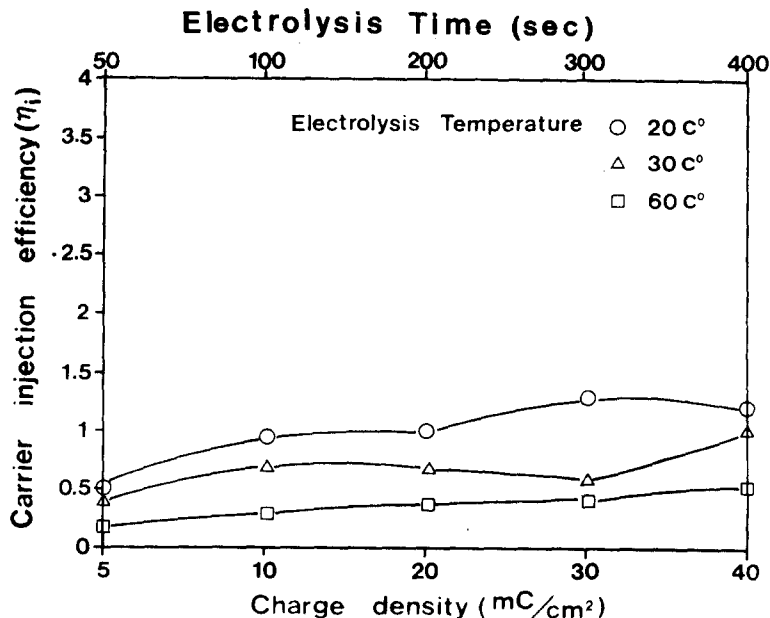


Fig. 11 Dependence of carrier injection efficiency on the charge density and electrolysis time for an ϵ -CuPc/PVC_z photoreceptor.

그림 12는 같은 조건으로 제작한 ϵ -CuPc 용액을 전해온도 60°C, 전류밀도 1 mA/cm^2 에서 전하밀도 30 mC/cm^2 로 수성 coating하고, 전자수송형 CTM인 TNF를 폴리에스테르수지와 중량비 1:1로 하여 THF에 용해한 용액을 같은 조건으로 spin coating 하여 CTL로 한 ϵ -CuPc/TNF 전자수송형 유기감광체의 η_g 를 XTOF법으로 구한 결과를 보여준다. 여기서 η_g 는 전장의 세기에 의존하였고, 특히 전장의 세기가 $1.8 \times 10^5 \text{ V/m}$ 이상에서 급격히 증가하는 현상을 나타내었다. 이 현상은 고체 중의 carrier 생성효율을 취급한 Onsager 이론^[48,49]과 일치하는 결과임을 알 수 있다.

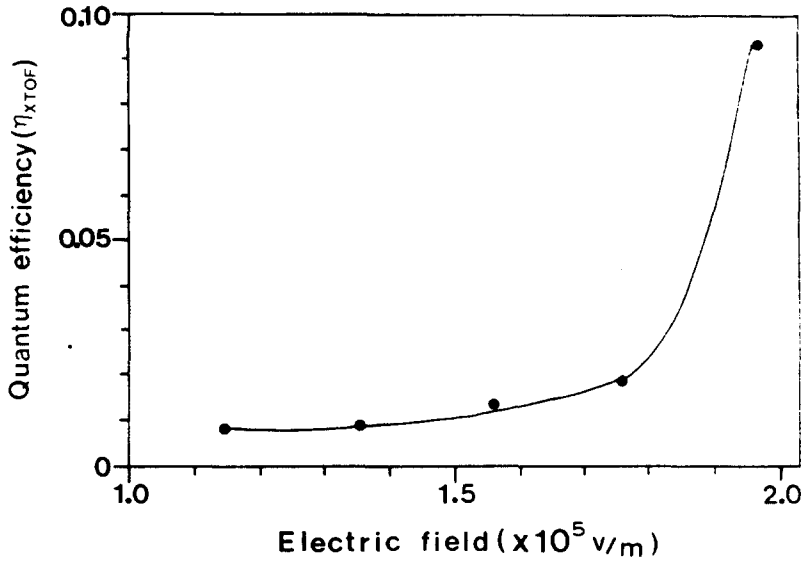


Fig. 12 Dependence of carrier generation efficiency on the electric field intensity for an ϵ -CuPc/TNF photoreceptor.

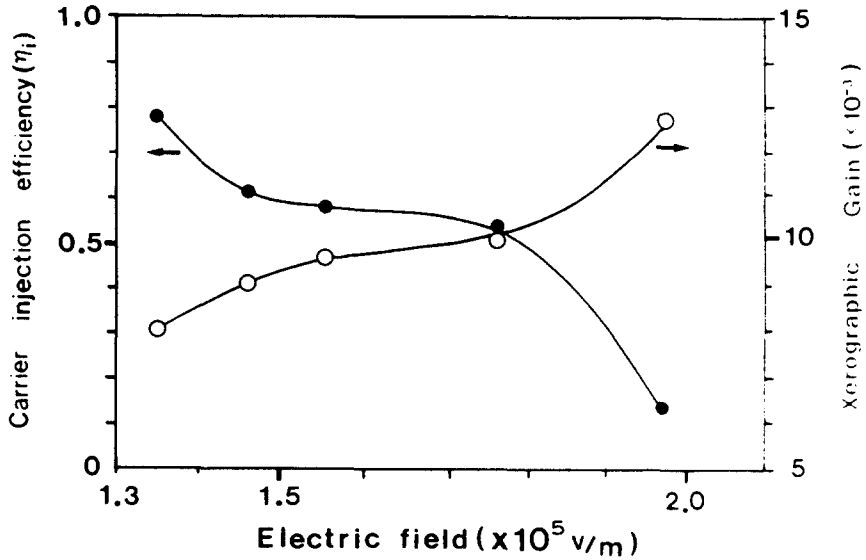


Fig.13 Dependence of carrir injection efficiency and xerographic gain on the electric field intensity for an ϵ -CuPc/TNF photoreceptor

그림 13은 같은 ϵ -CuPc/TNF 전자수송형 유기감광체의 G와 η_i 의 변화를 보여준다. G는 η_g 와 같이 전장의 세기에 비례하는 현상을 나타내었으나, η_i 는 전장의 세기에 역비례하는 현상을 나타내었다. 이와같은 결과는 G가 식 (6)과 같이 광감쇠 dV/dt 에 의존하고, η_g 도 식 (9)와 같이 표면전위 감쇠량 ΔV 에 의존하므로 같은 현상이 나타나는 것을 알 수 있다. 그리고 η_i 가 전장의 세기에 역비례하는 결과는 감광체에 큰 전장이 가해질수록 CGL-CTL 계면에 carrier가 축적되어 CGL에서 CTL로의 carrier의 주입이 감소되는 결과로 생각된다. 즉 다른 종류의 물질이 접촉할 때, 계면에 전하가 축적되어 발생하는 계면분극 혹은 공간전하분극에 의해 계면에서의 carrier의 injection이 저지되는 계면현상으로 해석할 수 있다.

이와같은 결과는 강한 전장이 광 carrier 생성에 유효하게 작용하고, 광생성전자가 CGL 내에 축적되어 증가하는 계면에서의 전장이 광 carrier 생성을 유리하게 한다는 보고^[50,51]와 일치하지만, CGL-CTL 계면에서 carrier의 injection을 저지하는 것을 알 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 적층형 감광체의 CGL로 ϵ -CuPc안료를 수성 coating하여 제조하고, 그위에 PVCz를 spincoating하여 CTL을 도포하여 만든 전자사진용 ϵ -CuPc/PVCz 유기감광체는 실용화 가능성을 보여주었으나, 암감쇠가 큰 경향을 나타내었다. 그리고 알미늄 기판을 전해처리 한 시료와 하지않은 시료의 암감쇠 측정에서 전해처리 과정에서 생기는 알미늄 기판의 다공질화가 암감쇠에 크게 영향을 미치는 것을 알았다.

그리하여 전해처리를 하기 전후의 알루미늄기판의 일함수를 켈빈법으로 측정하여 그 변화를 관측한 결과, 전해처리를 행한 알루미늄 기판들은 처리하지 않은 기판과 비교하여 일함수가 0.6~0.9 eV 상승하였다. 그리고 전해처리에 의해 증가된 알루미늄 기판의 일함수 5.3 eV는 CGM인 ϵ -CuPc의 HOMO의 값 5.16 eV를 능가하고, CTM인 PVCz의 HOMO의 값 6.1 eV에 접근한 값을 보여주었다. 그러므로 알미늄 기판과 CGL 계면 사이의 정공의 blocking 특성이 파괴되어 감광체에 -대전을 했을 때, 알루미늄 기판에서 CGL로 정공의 주입이 쉽게 일어나므로 암감쇠가 증가하는 것을 알 수 있었다.

이와같은 결과에서 LUMO값이 3.46 eV인 ϵ -CuPc와 3.92인 전자수송형 CTM인 TNF을 사용한 ϵ -CuPc/TNF 감광체를 제조하였다. 그 결과 ϵ -CuPc/TNF 감광체의 감광특성은 암감쇠가 현저히 감소하고, 감광체의 감도도 ϵ -CuPc/PVCz 감광체보다 개선되었으며 특히 전하밀도 30 mC/cm^2 로 제조한 것은 우수한 성능을 나타내었다. 이는 ϵ -CuPc/TNF 감광체에 +대전을 하면 알미늄 기판에 -전하가 대전되어 CGL에서 알미늄 기판으로 정공이 이동하므로 알미늄 기판에서 CGL로 전자의 주입이 되지 않아 암감쇠가 제어되고, ϵ -CuPc에서 형성된 전자는 LUMO의 값이 낮은 TNF층으로 주입이 잘 되기 때문인 것으로 생각된다.

그리고 ϵ -CuPc/PVCz 적층형 감광체의 캐리어 생성율(η_g)과 캐리어 주입율(η_i)을 XTOF법과 xerographic gain으로 구하였다. η_g 는 전장의 세기에 의존하였고, 특히 전장의 세기가 1.8×10^5 V/m 이상에서 급격히 증가하여 Onsager 이론과 일치하는 현상을 나타내었다. 또 G는 η_g 와 같이 전장의 세기에 비례하는 현상을 나타내었으나, η_i 는 전장의 세기에 역비례하는 현상을 나타내었다. η_i 가 전장의 세기에 역비례하는 결과는 감광체에 큰 전장이 가해질수록 CGL-CTL 계면에 캐리어가 축적되어 발생하는 계면분극 혹은 공간전하분극에 의해 계면에서의 캐리어의 injection이 저지되는 계면현상에 의한 것으로 고려된다.

감 사 의 글

본 연구를 지원해 주신 한국학술진흥재단에 감사드립니다.

그리고 본 연구의 내용과 실험에 많은 도움을 주신 일본국 千葉大學 응용화상공학과 의 Hiroshi Kokado 교수, Takashi Kitamura 교수에게 깊은 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

- 1) 小門 宏, 日本化學會編, 季刊化學總設, 學會出版 센터 (1988).
- 2) J.Mort. and I. Chen ; Solid St. Sci.,vol. 5, Academic Press, (1975).
- 3) Edgar M.Williams, The Physics & Technology of Xerographic Processes, John Wiley & Sons, pp288 (1984).
- 4) R.O.Loutfy,A.M.Hor,G.DiPaola-Baranyi and C.K.Hsiao,*J.Imag.Sci.*, 29,116(1985).
- 5) R.O.Loutfy,A.M.Hor and A.Rucklidge, *J.Imag.Sci.*,31,31 (1987).
- 6) J.Mizuguchi and A.C.Rochat, *J.Imag.Sci.*,135,32 (1988).
- 7) R.O.Loutfy,A.M.Hor,P.Kazmaier and M.Tam, *J.Imag.Sci.*,33,151(1989).
- 8) 南 申次,電子寫眞學會誌,22,13 (1984).
- 9) Y.Nakazawa,K.Hosino,J.Hanna and H.Kokado,*Jpn.J.Appl.Phys.*,28,1396(1989).
- 10) Y.Nakazawa,K.Hosino,J.Hanna and H.Kokado,*Jpn.J.Appl.Phys.*,28,2517(1989).
- 11) 日本電子寫眞學會,Imaging Today, 電子寫眞學會誌,27,434 (1988).
- 12) 日本電子寫眞學會,Imaging Today, 電子寫眞學會誌,27,429 (1988).
- 13) K.Hoshino and T.Saji, *J.Amer.Chem.Soc.*,109,5881 (1987).
- 14) K.Hoshino and T.Saji, *Chem.Lett.*,1439 (1987).
- 15) T.Saji, *Chem.Lett.*,693 (1988).
- 16) Y.Harima,K.Yamasiya and Y.Saji, *Appl.Phys.Lett.*,52,1542 (1988).
- 17) T.Saji and Y.Ishii, *J.Electrochem.Soc.*,136,2953 (1989).

- 18) Y.Harima and K.Yamashita, *J.Phys.Chem.*,**93**,4184 (1989).
- 19) T.Saji, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*,**62**,2992 (1989).
- 20) K.Hoshino,M.Goto and T.Saji, *Chem.Lett.*,547 (1988).
- 21) K.Takeda,Y.Harima,S.Yokoyama and K.Yamashita, *Jpn.J.Appl.Phys.*,**28**, 141 (1989).
- 22) 星野 勝義,佐治 哲夫, 日本化學會誌,**10**,1014 (1990).
- 23) 佐治 哲夫, 油化學,**39**,717 (1990).
- 24) T.Saji,K.Hoshino,Y.Ishii and M.Goto, *J.Amer.Chem.Soc.*,**113**,450 (1991).
- 25) K.Hoshino,S.Yokoyama,T.Saji and H.Kokado, *Chem.Lett.*,1137 (1989).
- 26) 星野 勝義,蛭田 榮,橫山青一郎,石橋 修,小門 宏, *Japan Hardcopy '89*, 63 (1989).
- 27) 星野 勝義,蛭田 榮,橫山青一郎,石橋 修,小門 宏, *Japan Hardcopy '90*,125 (1990).
- 28) 星野 勝義,蛭田 榮,橫山青一郎,石橋 修,小門 宏,電子寫眞學會誌,**29**(2), 38 (1990).
- 29) 이 상남,윤 종태,김 성근, 한국인쇄학회지,**8**(1),11 (1990).
- 30) 이 상남,星野 勝義,小門 宏,노지현, 응용물리,**4**(4),506 (1991).
- 31) 이 상남,星野 勝義,小門 宏,노지현, 한국인쇄학회지,**9**(1),26 (1991).
- 32) S.N.Lee,K.Hoshino and H.Kokado, *Electrophotography*,**31**(1),2 (1992).
- 33) 이 상남, 수성coating법에 의한 적층형 유기감광체의 제작과 감광특성에 관한 연구,박사학위논문,부산대학교 (1992).
- 34) 日本電子寫眞學會,日本電子寫眞學會標準分光測定法,電子寫眞學會誌, **27**, 456 (1988).
- 35) 北村 孝司,上田 直史, 電子寫眞學會誌,**28**,269 (1989).
- 36) Merlin Scharfe, *Electrophotography principles and optimization*, John Wiley & Sons,1984.
- 37) 葛西昭成,靜電氣ハンドブック 第 2章, 地人書館.
- 38) R.C.Weast and M.J.Astle: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press,Inc., p.E-78 (1982-1983).
- 39) 宮本榮一,山口康浩,橫山正明, 電子寫眞學會誌,**28**(4),346 (1989).
- 40) R.O.Routfy, Y.C.Cheng, *J.Chem.Phys.*, **73**(6),2902 (1980).
- 41) 北村,北川原, 電子寫眞學會誌,**28**(1),32 (1989).
- 42) 北川原,北村,古失,川保, 第60回電子寫眞學會研究討論會論文集,p.80 (1987).
- 43) A.Kitagawara and T.Kitamura, *Japan Hard Copy '88*,p313 (1988).
- 44) 北村,北川原, 電子寫眞學會誌,**28**(4),371 (1989).
- 45) K.Kitamura and A.Kitagawara,5th International Congress on Advances in Non-Impact Printing Technology,p376 (1989).
- 46) 梅田, 電子寫眞學會誌,**27**(4),539 (1988).
- 47) L.Oasager, *J.Chem.Phys.*,**2**,509 (1934).
- 48) L.Onsager, *Phys.Rev.*,**54**,554 (1938).
- 49) 中谷 要,半那 純一,小門 宏, 電子寫眞學會誌,**24**(1),8 (1985).
- 50) 中谷 要,半那 純一,小門 宏, 電子寫眞學會誌,**30**(4),418 (1991).